©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

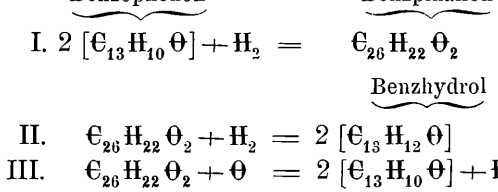
Ein Beitrag zur weiteren Kenntniss des Pinakons.

Von **Eduard Linnemann.**

Die chemische Natur der in die Classe des Pinakons gehörigen Substanzen ist zur Zeit noch unbekannt.

Ich habe früher[1] am Benzpinakon nachgewiesen, dass es in mehrerer Hinsicht eine Zwischenstellung zwischen dem Benzophenon und dem Ketonalkohol, dem Benzhydrol einnimmt.

Das, durch aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff, aus dem Benzophenon entstehende Benzpinakon, hat bei seiner Bildung nur halb soviel Wasserstoff aufgenommen, als das Benzophenon beim Behandlen mit alkalischem Wasserstoff aufnimmt. Aber in alkalischer Lösung vollendet sich die Hydrogenisirung; das Benzpinakon geht in Benzhydrol über. In dieser Beziehung gleicht es noch dem Benzophenon; bei der Oxydation, wobei es Benzophenon liefert, gleicht es anderseits dem Benzhydrol, nur dass bei diesen jeweiligen Umwandlungen das Benzpinakon jedesmal eine Spaltung des Molecüls erleidet, was bei den gleichartigen Reactionen des Benzophenons und des Benzhydrols nicht der Fall ist. Diese höchst auffallenden Beziehungen lassen sich übersichtlich durch folgende summarische Formeln ausdrücken:



[1] Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXXXIII. Heft 1. St. 1.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

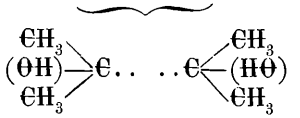
Für das Pinakon des Aceton's $C_6H_{14}O_2$ habe ich früher[1] nachgewiesen, dass es zwar bei der Oxydation — wie der Ketonalkohol, der Isopropylalkohol wieder in Aceton übergeht, nicht aber andernseits durch die gewöhnlichen Hydrogenisirungsmittel, durch den aus saurer oder alkalischer Lösung freiwerdenden Wasserstoff weiter hydrogenisirt werden kann; es geht nicht in Isopropylalkohol über.

Diese Umwandlung ist mir nun beim Behandeln des Pinakons mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure gelungen, insofern hierbei Jsopropyljodür gebildet wird. Das gleichzeitige Auftreten eines Kohlenwasserstoffes, welcher sechs Atome Kohlenstoff enthält, wirft aber ein entscheidendes Licht auf die Natur des Pinakons und lässt diese Reaction sehr auffallend erscheinen.

Das Pinakon ist als ein „Condensationsproduct" des Acetons anzusehen. Freilich wird die Condensation der Acetonmolecüle nicht durch „Austritt" von Acetonbestandtheilen, sondern durch das „Hinzutreten" einer ungenügenden, zur vollständigen Sättigung des Acetonmolecüls nicht hinreichenden Wasserstoffmenge bewirkt, und so zeigt uns die natürlichste Formel für das Pinakon, einen höchst regelmässig gebauten Körper, den Repräsentanten einer ganz eigenen Classe von Substanzen, deren „Hydroxylgehalt" wegen dem eigenthümlichen Baue dieser Kohlenstoffverbindung chemisch inactiv zu sein scheint, und diesen Substanzen den eigenthümlich neutralen Charakter verleiht, der sie auszeichnet, und in keine der anderen Classen von Kohlenstoffverbindungen einreihen lässt.

Das Pinakon ist ausgezeichnet vor Allem dadurch, dass sein Kohlenstoffskelett C_6 bei chemischen Reactionen, z. B. bei Oxydation, an der, in der nachfolgenden Formel punktirten Verbindungslinie wieder in die ursprünglichen Kohlenstoffskelette C_3 zerfällt:

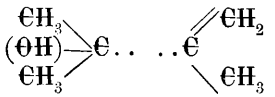
Pinakon:



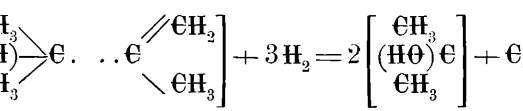
[1] Annalen der Ch. und Ph. Supl. Bd. 3. St. 378.

Die in die Classe des Pinakons gehörigen Substanzen zeichnen sich durch die Leichtigkeit, mit der sie Wasser verlieren, aus. Fittig[1] fand, dass das Pinakon schon unter dem Einflusse verdünnter Salz- oder Schwefelsäure 1 Atom Wasser verliert und in das Pinakolin übergeht. Ich fand dasselbe für das Benzpinakon, beim Behandlen desselben mit Chlorbenzoyl.

Diese wasserärmeren Substanzen scheinen nicht den Charakter von Anhydriten der Pinakone zu haben. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sich hier eine Reaction vollzieht, welche das Pinakon, den eigentlichen, unter Wasseraustritt sich bildenden Condensationsproducten des Acetons näher bringt. Die Neigung des Pinakons, an der erwähnten Stelle, in die Kohlenstoffskelette C_3 zu zerfallen, hat sich bei dem Pinakolin erhalten, wie sich aus dem Resultate der Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Pinakon, wobei zweifellos zunächst Pinakolin entsteht, ergibt. Ist die Formel des Pinakolins folgende:



so zerfällt es bei Einwirkung von Jodwasserstoff an der punktirten Verbindungslinie, indem der linksstehende sauerstoffhaltige Theil unter Aufnahme von 1 Atom Wasserstoff zu Isopropylalkohol wird, der rechtsstehende sauerstofffreie Theil aber zur Bildung des bereits erwähnten Kohlenwasserstoffes Verwendung findet:



Nachfolgendes gibt die Details meines Versuches. Aus Wasser krystallisirtes, lufttrockenes Pinakonhydrat, wird zunächst mit einer hinreichenden Menge gepulverter und geglühter Pottasche im siedenden Wasserbade erwärmt, die Pottasche zerfliesst rasch, und indem das Pinakonhydrat rasch sein Krystallwasser gänzlich verliert, sondert sich das wasserfreie Pinakon als dicke, aufschwimmende Oelschlichte ab, welche man noch heiss abgiesst.

---

[1] Annalen Pharmac. 114. 57.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Leitet man auf die Oberfläche des so bereiteten flüssigen Pinakons, welches sich in einer Retorte am rückfliessenden Kühler befindet, einen Strom gasförmiger Jodwasserstoffsäure, so wird das Gas vollständig unter heftigem Erwärmen und Freiwerden von Jod absorbirt. Man vollendet die vollständige Sättigung zuletzt unter gelindem Erwärmen der Flüssigkeit, destillirt den Retorteninhalt, wäscht das Destillat mit Kalilösung und Wasser, wobei keine in Wasser lösliche organische Substanz gefunden wurde, trocknet das Product zuletzt mit wasserfreier Phosphorsäure und fractionirt. Die Flüssigkeit fängt schon gegen 40° C. an zu sieden, bei 88—96° C. ging die Hauptmenge, etwa $^2/_3$ über, der Rückstand über 100° C. war sehr gering und wurde nicht näher untersucht.

Das zwischen 88—96° C. Übergehende hatte im Wesentlichen die Eigenschaften des Isopropyljodürs. Es war indessen noch nicht rein, denn während das reine Jodür bei + 15° C. ein spec. Gewicht von 1·7 zeigt, wurde das spec. Gewicht der Fraction 88—96° C. bei + 15° C. nur zu 1·59 gefunden. Auch der Jodgehalt wurde zu niedrig gefunden. Das reine Jodür verlangt 74·7 Percent Jod, zwei übereinstimmende Analysen gaben im Mittel nur 71·8 Percent Jod.

Gestützt auf die mittlerweile von mir gemachten Erfahrungen über die Eigenschaften der Isopropylverbindungen, wurde das Jodür nun wie folgt gereinigt.

Das Jodür wurde in zugeschmolzenen Glasröhren 16 Stunden mit seiner zehnfachen Volumenmenge Wasser, im siedenden Wasserbade erhitzt. Reines Isopropyljodür wird unter diesen Umständen gänzlich unter Bildung von Jsopropylalkohol und Jodwasserstoffsäure zerlegt. Das vorliegende Jodür wurde indessen nur etwa zu $^5/_6$ gelöst, indem ein schweres, nicht näher untersuchtes Oel zurückblieb. Aus der wässrigen Lösung wurde nach der Entfernung des ungelösten Oeles, der Isopropylalkohol mittelst Pottasche abgeschieden und getrocknet, und aus dem Rohproducte alles zwischen 80—82° C. Siedende gewonnen, wobei noch kleine Mengen niedriger und höher siedender Verunreinigungen abgeschieden werden konnten. Dieser reine Isopropylalkohol wurde durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure wieder in Jodür umgewandelt, welches nach wenigen Destillationen und

Entfernung kleiner, niedriger und höher siedender Antheile, als zwischen 88—90° C. siedend, rein erhalten wurde. Das spec. Gewicht betrug bei + 15° C. 1·69 und zwei Jodbestimmungen gaben nachfolgendes Resultat:

I. 0·3460 Grm. Subst. gab [mit Salpetersäure u. salp. Silb.] 0·4770 Grm. Jd. Ag.
II. 0·2685 0·3685

Gefunden		Berechnet
I.	II.	
74·50,	74·16%	74·7% Jod.

Zur weiteren Constatirung der Natur dieser Substanz, wurde das Verhalten des aus diesem Jodür dargestellten Benzoësäureäthers beim Erhitzen untersucht.

Früher fand ich, dass der benzoësaure, und bernsteinsaure Benzhydroläther beim Erhitzen sich in Benzoësäure oder Bernsteinsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlege. In vollständiger Übereinstimmung damit habe ich mittlerweile gefunden, dass es zu den auffallendsten Eigenthümlichkeiten des Isopropylalkohol gehört, dass sein Benzoësäureäther nicht destillirbar ist, sondern sich beim Erhitzen gemäss nachfolgender Gleichung gänzlich in Benzoësäure und Propylen zerlegt:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O + C_3H_6.$$

Eine Probe des vorliegenden Jodürs wurde in Äther gelöst, und zu der eiskalten Lösung allmälig ein Überschuss von benz. Silber gegeben, wobei sich rasch Jodsilber bildet. Die filtrirte ätherische Lösung wurde im Wasserbade verdunstet, und der ölige Rückstand in einem kleinen Gasentwicklungskölbchen erhitzt. Unter heftigem Aufbrausen entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches bis auf eine Spur gänzlich von Brom verschluckt wurde; der Rückstand im Kölbchen war reine Benzoësäure.

Über die Natur der vorliegenden Jodverbindung kann somit kein Zweifel sein, es ist Isopropyljodür.

Das zweite Reactionsproduct, der erwähnte Kohlenwasserstoff, wird erhalten, wenn man alle unter 88° C. siedende Antheile des Rohproductes der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon, zur Zerstörung des darin noch vorhandenen Isopropyljodürs

gleichfalls 16 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit dem zehnfachen Volum Wasser auf 100° C. erhitzt.

Der Kohlenwasserstoff sondert sich dabei als eine jodfreie, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende, farblose, eigenthümlich riechende, sehr rasch verdunstende, mit leuchtender und russender Flamme brennende Flüssigkeit ab. Die erhaltene Menge war leider, da bei vergeblichen Versuchen durch fractionirte Destillation aus den noch jodhaltigen, unter 88° C. siedenden Theilen des Rohproductes etwas abzuscheiden, durch Verdunstung sehr viel verloren gegangen, nur äuserst gering. Die mit Pottasche entwässerte Substanz konnte grade nur einmal aus einem kleinen Apparate destillirt werden, wobei sie zwischen 50—72° C. überging; die grössere Menge ersichtlich in der Nähe von 70° C. Bei dieser Destillation wurde wieder durch Verdunstung so viel verloren, dass das Destillat eben nur zu einer einzigen Analyse ausreichte. Obgleich dieselbe nun vorderhand nicht controllirt ist, so lässt sie doch keinen Zweifel, dass man es hier sichtlich mit einem Kohlenwasserstoff C_6H_{14} zu thun hat. Spätere Versuche mit grösseren Mengen von Substanz, welche ich vorderhand für einen Hexylwasserstoff halte, werden ihre Natur feststellen und ich hoffe darüber bald berichten zu können. Zum Schlusse folgt hier die Analyse:

0·192 Grm. gaben 0·5835 Grm. CO_2 u. 0·2905 Grm. HO.

	Berechnet für C_6H_{14}	Gefunden
C	83·7%	82·88
H	16·3%	16·80

Lemberg, den 2. Februar 1871.